

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-295546

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 C 121/32  
B 01 J 23/84  
23/86

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

B-7327-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月1日

※  
審査請求 未請求 請求項の数 29 (全10頁)

⑭ 発明の名称 パラフィンのアンモ酸化方法及びそのための触媒系

⑰ 特 願 昭63-98042

⑱ 出 願 昭63(1988)4月20日

優先権主張 ⑲1987年4月20日⑳米国(US)㉑67891

㉒ 発 明 者 リンダ シー グレイ アメリカ合衆国 オハイオ州 44124 リンドハースト  
ザー サンヴィユー アベニュー1571㉓ 発 明 者 ジェイムズ エフ ブ アメリカ合衆国 オハイオ州 44143 ヴイレツジ オヴ  
ラツジイル ジュニア メイフィールド エイントリー パーク ドライヴ  
916㉔ 出 願 人 ザ スタンダード オ アメリカ合衆国 オハイオ州 44115 クリーヴランド  
イル カンパニー サウスウエスト プロスペクト アベニュー 101番 ミ  
ッドランド ビルディング

㉕ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 パラフィンのアンモ酸化方法及  
びそのための触媒系

2. 特許請求の範囲

(1) 反応ゾーン内でC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>パラフィンを、気  
相中で、アンモニア、分子状酸素及び随意に不  
活性気体希釈剤との混合状態で、第1触媒組成  
物と第2触媒組成物との密な粒子状混合物と接  
触させることを含み、かつ反応ゾーンへの該供給物が2~16の範囲の  
パラフィン: NH<sub>3</sub> のモル比及び1~10の範  
囲のパラフィン: O<sub>2</sub> のモル比を含み、かつ該第1触媒組成物が希釈剤/担体10~99  
重量%及び実験式

式(1)

(上記式(1)中、

Aは、W、Sn、Mo、B、P及びGeの1種  
以上であり、BはFe、Co、Ni、Cr、Pb、Mn、Zn、  
Se、Te、Ga、In及びAsの1種以上で

あり、

Cはアルカリ金属及びTlの1種以上であり、  
TはCa、Sr及びBaの1種以上であり、かつ  
mは0.01から20までであり、aは0.2~  
1.0であり、bは0~20であり、cは0~1  
であり、tは0~20であり、比(a+b+c  
+t):(l+m)が0.01~6であり、xは  
他の元素の酸化状態で決定され、アンチモンは  
+3より高い平均原子価を有しかつバナジウム  
は+5より低い平均原子価を有する)  
によって示される比率で成分を有する触媒90  
~1重量%であり、かつ該第2触媒組成物が希釈剤/担体0~99重  
量%及び実験式

式(2)

(上記式(2)中、

Meは、V、Mo、W又はこれらの組み合わ  
せあり、

Gは1種以上のアルカリ金属であり、

QはCu、Mg、Zn、La、Ce、Cr、Mn、

C、Ni、Bi、Sn の1種以上であり、

RはP、Bの1種以上であり、

かつ  $d = 10 \sim 60$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 6$ 、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 0 \sim 10$ 、 $i = 0 \sim 5$  であり、 $x$ は存在する他の元素の原子価要求によって決定される数である)

によって示される比率で成分を有する触媒100～1重量%であり、かつ

該触媒混合物中に於ける該第1触媒組成物対該第2触媒組成物の重量比が0.001～2.5の範囲である

ことを特徴とするC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>パラフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルへのアンモ酸化方法。

- (2) パラフィン：NH<sub>3</sub>の該モル比が3～7の範囲であることを特徴とする請求項1記載の方法。
- (3) パラフィン：O<sub>2</sub>の該モル比が1.5～5の範囲であることを特徴とする請求項1記載の方法。
- (4) パラフィン：O<sub>2</sub>の該モル比が1.5～5の範囲であることを特徴とする請求項2記載の方法。
- (5) 反応ゾーンへの供給物中のO<sub>2</sub>：N<sub>2</sub>のモル

ルミナ、20～100重量%のチタニアを有するシリカ-チタニアとチタニア、80～100重量%のジルコニアを有するシリカ-ジルコニアとジルコニア、及び30～100重量%のニオブ（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）を有するシリカ-ニオブとニオブから選ばれることを特徴とする請求項8記載の方法。

- (12) mが2～10であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。
- (13) mが3～7であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。
- (14) 該第1触媒組成物中の該希釈剤/担体がアルミナ20～100重量%とシリカ80～0重量%とを含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。
- (15) 該第1触媒組成物中の希釈剤/担体がアルミナ50～100重量%とシリカ50～0重量%とを含むことを特徴とする請求項14記載の方法。
- (16) 該パラフィンがプロパン又はイソブタンであ

比が1～10の範囲であることを特徴とする請求項1記載の方法。

- (6) 反応ゾーンへの供給物中の不活性気体希釈剤対パラフィンのモル比が0～5の範囲であることを特徴とする請求項1記載の方法。
- (7) AがV1原子につき少なくとも0.2原子のWを含みかつ全A原子がV1原子につき少なくとも0.4（W原子+Sn原子）を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。
- (8) AがV1原子につき少なくとも0.2原子のWを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。
- (9) AがV1原子につき少なくとも0.4原子のPを含むことを特徴とする請求項8記載の方法。
- (10) 式(I)の触媒のための該担体がシリカ、アルミナ、チタニア、シリカ-ニオブ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-アルミナ、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及びマグネシアから選ばれることを特徴とする請求項1記載の方法。
- (11) 式(I)の触媒のための該担体が20～100重量%のアルミナを有するシリカ-アルミナとア

ることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

- (17) 該パラフィンがプロパンであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。
- (18) 該パラフィンがプロパン又はイソブタンであることを特徴とする請求項12記載の方法。
- (19) 該パラフィンがプロパン又はイソブタンであることを特徴とする請求項14記載の方法。
- (20) 第1触媒組成物と第2触媒組成物との密な粒子状混合物を含み、かつ

該第1触媒組成物が希釈剤/担体10～99重量%及び実験式



(上記式(I)中、

Aは、W、Sn、Mo、B、P及びGeの1種以上であり、

BはFe、Co、Ni、Cr、Pb、Mn、Zn、Se、Te、Ga、In及びAsの1種以上であり、

Cはアルカリ金属及びTlの1種以上であり、

TはCa、Sr、及びBaの1種以上であり、  
かつmは0.01から20までであり、aは0.2  
～1.10であり、bは0～20であり、cは0  
～1であり、tは0～20であり、比(a+b  
+c+t):(d+m)は0.01～6であり、  
xは他の元素の酸化状態によって決定され、か  
つアンチモンは+3より高い平均原子価を有し、  
バナジウムは+5より低い平均原子価を有する)  
で示される比率で成分を有する触媒90～1重  
量%であり、かつ

該第2触媒組成物が希釈剤/担体0～99重  
量%及び実験式



(上記式(2)中、

Meは、V、Mo、W又はこれらの組み合わ  
せであり、

Gは1種以上のアルカリ金属であり、

QはCu、Mg、Zn、La、Ce、Cr、Mn、  
Co、Ni、Bi、Snの1種以上であり、

RはP、Bの1種以上であり、

物。

(24)式(1)の触媒のための該担体がシリカ、アルミ  
ナ、チタニア、シリカーニオブ、シリカージ  
ルコニア、シリカチタニア、シリカアルミ  
ナ、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及びマグネシアから選ばれることを  
特徴とする請求項20記載の混合物。

(25)式(1)の触媒のための該担体が20～100重  
量%のアルミナを有するシリカアルミナとア  
ルミナ、20～100重量%のチタニアを有す  
るシリカチタニアとチタニア、80～100重  
量%のジルコニアを有するシリカジルコニア  
とジルコニア、及び30～100重量%のニオ  
ビア(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を有するシリカーニオブとニ  
オブから選ばれることを特徴とする請求項  
22記載の混合物。

(26)mが2～10であることを特徴とする請求項  
20～24のいずれか1項に記載の混合物。

(27)mが3～7であることを特徴とする請求項  
20～24のいずれか1項に記載の混合物。

(28)該第1触媒組成物中の該希釈剤/担体が20

かつd=10～60、e=0～10、f=0～  
6、g=0～5、h=0～10、i=0～5で  
あり、xは存在する他の元素の原子価要求によ  
って決定される数である)

で示される比率で成分を有する触媒100～1  
重量%であり、

かつ該混合物中に於ける該第1触媒組成物対該  
第2触媒組成物の重量比が0.001～2.5の範  
囲である

ことを特徴とするプロパンのアクリロニルへの  
アンモ酸化のために適した触媒混合物。

(21)AがV1原子につき少なくとも0.2原子のW  
を含みかつ全A原子がV1原子につき少なくと  
も0.4(W原子及びSn原子)を含むことを特  
徴とする請求項20記載の混合物。

(22)AがV1原子につき少なくとも0.2原子のW  
を含むことを特徴とする請求項20記載の混合  
物。

(23)AがV1原子につき少なくとも0.4原子のP  
を含むことを特徴とする請求項22記載の混合

～100重量%のアルミナと80～0重量%のシ  
リカを含むことを特徴とする請求項20～  
24項のいずれか1項に記載の混合物。

(29)該第1触媒組成物中の該希釈剤/担体が50  
～100重量%のアルミナと50～0重量%の  
シリカを含むことを特徴とする請求項28記  
載の混合物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、3～5個の炭素原子を含むパラフィン、特に3～4個の炭素原子を含むパラフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルへの改良接触アンモ酸化方法に関する。最も重要なものはイソブタンのメタクリロニトリルへのアンモ酸化及び、特に、プロパンのアクリロニトリルへのアンモ酸化である。

プロピレンとプロパンとの間の価格差のために、プロパンのアクリロニトリルへの実行可能な接触転化方法の開発に対しては経済的な誘因が存在する。

プロパンのアクリロニトリルへの有効なアンモ酸化方法を開発しようとする先行技術に於ける初期の企画は不十分な収率かあるいは供給物へのハロゲン促進剤の添加を必要とする方法かのいずれかをもたらした。後者の方法は特殊な耐食性材料製の反応器を必要とするばかりでなく、促進剤の定量的回収をも必要とした。かくしてこの費用増加がプロパン/プロピレン価格差の利益をなくしてしまった。

インの生成を促進するのに特に有効である第1触媒組成物とオレフィンの不飽和ニトリルへの転化を促進するのに特に有効である第2触媒組成物との組み合わせすなわち混合物の使用である。かかる混合物は本発明の組成物特許請求の範囲の主題である。

本出願中、“パラフィン”とは非環式パラフィンを示す。

英国特許明細書第1,336,135号及び第1,336,136号はアンモニア及び酸素に対するプロパン又はイソブタンの高い比の使用を記載しているが、単一のアンモ酸化触媒しか用いておらず、かつアクリロニトリルの収率は非常に低い。米国特許第3,860,534号もかかる高い比を用い、かつV及びSb酸化物のみを含む触媒を使用している。しかし、触媒を焼成した後、24時間水洗し、乾燥しており、面倒な操作である。A.N.シャタローバ(A.N.Shatalova)らは、ネフテキニア(Neftekhiniya) 8、№4、609-612(1968)中で、大過剰のプロパンと一方が

かくして、本発明の1つの目的はパラフィンの不飽和ニトリルへの改良アンモ酸化方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的はかかる方法のための新規触媒系を提供することである。

さらにもう1つの目的はハロゲン促進剤を用いずに低級パラフィンから不飽和ニトリルを製造するための改良接触アンモ酸化方法を提供することである。

本発明の他の目的、並びに面、特徴及び利益は以下の説明及び特許請求の範囲の熟読から明らかになるであろう。

本発明の前記及び他の目的は本発明の方法によって達成される。本発明の方法には2つの主な特徴がある。第1の特徴はNH<sub>3</sub>及び分子状酸素に関して過剰のアルカン供給物を使用することである。NH<sub>3</sub>及びO<sub>2</sub>に対するC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>パラフィンの高い比と組み合わせて用いられる第2の特徴は触媒の組み合わせすなわち混合物の使用、すなわちパラフィンからの不飽和ニトリル及びオレフ

550及び600℃に於て脱水素特性を有する金属の酸化物として記載されている2種の触媒の混合物とを用いるプロパンと酸素及びアンモニアとの反応を記載している。500℃に於てはアクリロニトリルはほとんど又は全く生成されなかった。むしろアクリロニトリル1モルにつき多量のプロピオニトリル及びアクロレインが生成された。プロパンのアクリロニトリルへの1回パス当たりの転化率は一般に2～4%であり、アクリロニトリルへの選択率は12～33%であった。

プロパンのアンモ酸化へ適用されるときの本発明の方法に於て、流出物中の未反応プロパンに関して少量のプロピレンが生成される。プロパン+プロピレンの量の8モル%まで、ただし通常6モル%以下の量のプロピレンを含むかかるプロパン流出物は本発明の方法への基質供給物を構成することができる。また、一般に、本発明の方法へのC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>アルカン供給物は1種以上のC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>オレフィンを含むことができる。本発明のアンモ酸化方法への供給物のC<sub>3</sub>～C<sub>4</sub>オレフィン含量

は  $C_3 \sim C_{10}$ 、パラフィン+オレフィン供給物のモル数を基礎として 0～8 モル% のかかるオレフィン (1 種以上) を含むことができ、かつこの供給物はどんな供給源からのものでもよい。基質パラフィン供給物中にもっと多量の  $C_3 \sim C_{10}$ 、オレフィンが存在していてもよいが、通常の量は上記の量であり、かつ通常のオレフィンは本発明の反応ゾーンへ供給される特別なパラフィンに対応するオレフィンである。

本発明によれば、反応ゾーン内に於て、 $C_3 \sim C_{10}$ 、パラフィンを、気相中で、アンモニア、分子状酸素、及び随意に不活性気体希釈剤との混合状態で、第 1 触媒組成物と第 2 触媒組成物との密な粒子状混合物と接触させることを含み、かつ

反応ゾーンへの該供給物が 2～16 (通常 3～7) の範囲のパラフィン： $NH_3$  のモル比及び 1～10 (通常 1.5～5) の範囲のパラフィン： $O_2$  のモル比を含み、かつ

該第 1 触媒組成物が希釈剤/担体 10～99 重量% 及び実験式



式 (1)

(上記式 (1) 中、

A は、W、Sn、Mo、B、P 及び Ge の 1 種以上であり、

B は Fe、Co、Ni、Cr、Pb、Mn、Zn、Se、Te、Ga、In 及び As の 1 種以上であり、

C はアルカリ金属及び Tl の 1 種以上であり、

T は Ca、Sr 及び Ba の 1 種以上であり、かつ 0.01 から 20 までであり、a は 0.2～10 であり、b は 0～20 であり、c は 0～20 (通常 0～1) であり、t は 0～20 であり、比  $(a+b+c+t) : (d+m)$  は 0.01～6 であり、x は他の元素の酸化状態によって決定され、かつアンチモンは +3 より高い平均原子価を有し、バナジウムは +5 より低い平均原子価を有する)

で示される比率で成分を有する触媒 90～1 重量% であり、かつ

該第 2 触媒組成物は希釈剤/担体 0～99 重量% 及び実験式



式 (2)

(上記式 (2) 中、

Me は、V、Mo、W 又はこれらの組み合わせであり、

G は 1 種以上のアルカリ金属であり、

Q は Cu、Mg、Zn、La、Ce、Cr、Mn、Co、Ni、Bi、Sn の 1 種以上であり、

R は P、B の 1 種以上であり、

かつ  $d = 10 \sim 60$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 6$ 、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 0 \sim 10$ 、 $i = 0 \sim 5$  であり、x は存在する他の元素の原子価要求によって決定される数である)

で示される比率で成分を有する触媒 100～1 重量% であり、かつ

該混合物中に於ける該第 1 触媒組成物対該第 2 触媒組成物の重量比が 0.001～2.5 の範囲である

ことを特徴とする  $C_3 \sim C_{10}$ 、パラフィンのアンモ酸化方法が提供される。

式 (1) の特に有用な触媒に於ては、m は 1 より大きい (しばしば 2～10、よりしばしば 3～7 で

ある)。

本明細書中で用いられる場合、“粒子状混合物”とは第 1 触媒組成物の固体粒子又は細分割片と第 2 触媒組成物の別々の個々の固体粒子との混合物を意味する。粒子はしばしば流動床反応器中で用いられる粒径、例えば約 40～90  $\mu m$  (microns) であるが、勿論、より大きい粒子の触媒は固定床又は重力流動触媒床中での使用のために用いることができる。

本発明の方法のすべての実施態様中、反応ゾーンへ供給される  $O_2 : NH_3$  の比は通常 1～10 (よりしばしば 1～5) の範囲であり、不活性気体：パラフィンの比は通常 0～5 (よりしばしば 0～3) の範囲である。

西方の触媒組成物のための希釈剤又は担体はシリカ、シリカ-アルミナなどのような耐火金属酸化物又は混合物である。

本発明の通常の実施に於て、式 (1) の触媒のための触媒担体/希釈剤は式 (1) 中に名を挙げた元素の酸化物ではない。さらに本発明の通常の実施に於

て、式(II)の触媒のための触媒担体／希釈剤は式(II)中に名を挙げた元素の酸化物ではない。

本発明の触媒組成物中に於て、触媒実験式(II)及び(III)は、勿論、何か特別な化合物を示すものではなく、また元素が個々の酸化物の混合物としてあるいは1種の又は2種以上の複合酸化物として存在するかどうか、あるいはどんな別個の結晶相又は固溶体が存在できるかを示すものでもない。同様に、担体又は希釈剤として“シリカ”又は“アルミナ”あるいは $SiO_2$ または $Al_2O_3$ のようなある酸化物の名称は単に無機酸化物触媒技術に於ける慣習によるものであり、かかる名称は触媒技術に於てしばしば担体と見做される化合物を意味する。しかし、かかる名称は関与する元素が単純な酸化物として実際に存在することを意味するものではない。事実、かかる元素は、時々、式(II)又は(III)中に元素の1種、2種以上、又はすべてとの複合酸化物として存在することがあり、これらの複合酸化物は触媒組成物製造のための沈殿又は凝集、乾燥及び焼成工程中に生成する。

くとも80℃でかつ200℃までの温度で加熱することにより、例えば、 $Sb_2O_3$ と $NH_4VO_3$ (又は $V_2O_5$ )とを加熱することによるように、 $NH_4VO_3$ 又は $V_2O_5$ のような $V^{5+}$ 化合物の水性分散液を $Sb^{3+}$ 化合物と共に加熱することによって成功裏にかつより便利に行われ得ることが発見された。この工程の後に、蒸発、乾燥が行われ、次に生成物は空気のような分子状酸素含有雰囲気中で、350～700又は750℃、通常400～650℃で焼成される。焼成期間の長さは30分から12時間までにわたることができるが、通常、かかる温度に於て1～5時間の焼成によって満足な触媒組成物が得られる。

$Sb_2O_3$ のような3価のアンチモン化合物の何らかの過剰の少なくとも一部分は空気のような分子状酸素含有雰囲気中で焼成中に $Sb_2O_4$ へ通常酸化される。

バナジウム及びアンチモン(及び勿論酸素の一部分)以外の第1触媒組成物の成分は、相応しくは、前記レドックス反応の完了後に添加される。

本発明の方法はプロパン又はイソブタンのアンチモン酸化に於て特に有用である。

本発明によれば、前記第1触媒組成物は最終組成物中に於けるバナジウムの平均酸化状態が5未満であるような条件下で製造される。

第1触媒組成物の1つの製造方法は $Sb_2O_3$ のような3価のアンチモンの化合物と $V_2O_5$ のような5価のバナジウムの化合物との間のレドックス反応によるものであり、この反応中に、アンチモンは酸化され、バナジウムは還元される。

前記レドックス反応はバーチャール及びスライト(Birchall and Sleight) (*Inorganic Chem.*, 15, 868-70 (1976))並びにベリー(Berry)ら(*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 9-12)が記載しており、彼らは上記反応体の乾燥混合物を600℃を越える温度で加熱することによって反応を行っている。この生成物は独特のX線回折パターンを有する正方晶系ルチル型結晶構造を有していた。

しかし、レドックス反応は、水性媒質中で少な

かくして、添加物A、B、C及び(又は)Tは、もし添加されるならば、レドックス反応後にスラリー中へ添加されることができ、あるいは水性媒質から分離後のバナジウム及びアンチモン価植物を含む固体粒子を、触媒の最終焼成前の任意の適当な段階に於て、かかる元素の酸化物、水酸化物、酸、塩(特に酢酸塩のような有機塩)、及び他の化合物を用いて、技術上一般的に既知の方法によって、かかる添加物で既知の方法で被覆又は含浸することができる。

式(II)中、下付きaは通常少なくとも0.4又は0.5である。式(II)中、V1原子につき少なくとも0.2原子のWが通常存在し、 $W + Sn$ (もし $Sn$ が存在すれば)の和は通常少なくとも0.4原子である。式(II)の好ましい組成物はV1原子につき少なくとも0.4原子のWを含む。特に、Wが存在するとき、Wに加えてV1原子につき少なくとも0.4原子のPを有することが特に有用である。希釈剤／担体が20～100重量%のアルミナと80～0重量%のシリカとを含むかかる組成物が

特に有用である。

式(II)記載の特に有用な触媒はaが少なくとも1であり、かつAが少なくとも1原子のWを含む触媒である。

第1触媒組成物(式(II))中の触媒担体は、特にアルミナ及びシリカ-アルミナの場合には、触媒の機械的安定性を改良するだけでなく、触媒活性をも著しく改良する。アルミナ及びシリカ-アルミナのほかに、使用できる他の担体はシリカ、チタニア、シリカ-チタニア、 $Nb_2O_5$ 、シリカ-ニオブ、シリカ-ジルコニア、ジルコニア及びマグネシアなどである。

第1触媒組成物に於て、機械的安定性を改良するためだけでなく、所望のニトリルの収率を改良するためにも現在の所好ましい担体は20~100、通常50~100、好ましくは60~100重量%のアルミナを有するシリカ-アルミナとアルミナ；20~100重量%のチタニアを有するシリカチタニアとチタニア；80~100重量%のジルコニアを有するシリカ-ジルコニアとジルコニア

化物をもたす任意の鉄化合物を用いることができる。他の元素の場合のように、触媒内に均一分散させることが容易にできるため水溶性塩が好ましい。最も好ましいものは硝酸第二鉄である。コバルト及びニッケルは同様に導入される。

アンチモンは相応しくは $Sb_2O_3$ として導入され、あるいは $Sb_2O_3$ ゾルが用いられる。微粉砕金属アンチモンを濃硝酸へ添加し、スラリーを煮沸して過剰の硝酸を分解して酸化アンモンスラリーを残すことも可能である。

出発物質の他の変更は、特に上掲の好ましい出発物質が大規模製造の経済にとって不適当な場合に、当業者には心に浮かぶであろう。一般に、以下に示す範囲内の温度に加熱されるとき本発明の触媒の酸化物をもたすものであれば、所望の触媒成分を含むどんな化合物でも使用することができる。

これらの第2触媒組成物は、目的触媒中の全元素を含む水性スラリーを作り、この水性スラリーから水を除去してプレ触媒(precatalyst)沈殿又は粉末を生成し、このプレ触媒を次に高温に於

ア；及び30~100重量%のニオブ(  $Nb_2O_5$  )を有するシリカ-ニオブとニオブから選ばれる。

式(II)の第2触媒組成物の製造に於ては、金属酸化物と一緒に混合するか、あるいは別々に生成し、次に混合するか、あるいはその場で別々に又は一緒に生成することができる。促進剤酸化物は、もし添加されるならば、好ましくは、鉄-アンチモンベース触媒中へ、焼成前にゲル中へ混合することによって、あるいは焼成前のオープン乾燥したベース触媒中へ混合することによって添加される。促進剤元素の1つの好ましい添加方法は、その促進剤元素の水溶性塩を選び、その塩の水溶液を作り、その水溶液をベース元素又は塩の溶液又は分散液と混合することによって行われる。随意に、促進剤元素は、所望のベース元素との可溶性錯塩又は錯化合物を用い、焼成によって最終触媒中の所望の元素比を得ることによって添加されることができる。

触媒中への鉄成分の導入には、焼成によって酸

て空気のような含酸素気体の存在下で加熱してプレ触媒を焼成し、それによって触媒を生成させるスラリー技術によって都合よく製造される。プレ触媒スラリーを作るには、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコールのような水以外の液体を使用することもできる。

第2触媒組成物に於て、担体はシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア及び $Nb_2O_5$ のような通常の担体のいずれかであることができる。

本発明のアンモ酸化に於て、反応は、気相中で、パラフィン、アンモニア及び分子状酸素、並びにもし用いるならば不活性希釈剤の混合物を、便宜上、触媒混合物の固定床、又は重力流動床、流動床又は迅速輸送反応器モード中で接触させることによって行われる。

反応に有用な不活性希釈剤の例は $N_2$ 、He、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 及びArである。

反応温度範囲は350~700℃にわたることができるが、通常430~520℃である。後者の温度範囲はプロパンのアクリロニトリルへのア

ンモ酸化の場合に特に有用である。

平均接触時間はしばしば0.01~10秒であることができるが、通常0.02~10秒、より通常には0.1~5秒である。

反応の圧力は通常0.1406~3.1635 kg/cm<sup>2</sup>絶対圧(2~45 psia)の範囲である。最もしばしば、圧は常圧よりやや高い。

#### 実施例1

実験式50重量%VSb<sub>2</sub>WO<sub>8</sub>+50重量%A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体を有する触媒を下記のようにして製造した。

還流下加熱用に装備された攪拌機つきフラスコ中で、5.4 gのNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>を150 mlの熱水中に溶解した。この熱溶液に3.6 gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加え、スラリーを16~18時間、1晩中還流下に煮沸した。アンモニアの発生があり、バナジウムアンチモン酸化物混合物は灰緑色になった。

別個の操作で、59.0 gのキャタバル(Catapal)SB(水和アルミナ)を200 ml H<sub>2</sub>O(冷)+23.0 g 酢酸(10%溶液)と混合し、懸濁液がゲル化するまで攪拌した。ゲル化まで約3時間

スラリーを1晩中16~18時間、還流下に煮沸した。アンモニアの発生があり、バナジウムアンチモン混合物は灰緑色になった。

別の操作で、35.3 gのキャタバルSB(水和アルミナ)を127.2 ml H<sub>2</sub>O(冷)+14.1 g 酢酸(10%溶液)と混合し、懸濁液がゲル化するまで攪拌した。ゲル化には約3時間かかり、ゲルは軟かく、均一で、濃厚なクリームの稠度を有していた。

その間に、バナジウムアンチモンスラリーをビーカーへ移した。次に、20 mlのH<sub>2</sub>O中に8.80 gのメタタングステン酸アンモニウムを含む溶液とH<sub>2</sub>O中に1.77 gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を含む溶液とを添加した後、攪拌(磁気)しながら、アルミナゲルを添加した。ある程度蒸発した後、混合物は濃厚すぎて攪拌できなくなった。そこで混合物を蒸発皿へ移し、蒸発後、乾燥器中で110~120℃に於て1晩中乾燥を続けた。乾燥物を350℃に於て5時間予備焼成し、篩にかけて20/35メッシュにした後、160℃に於て3

かかり、ゲルは軟かく、均一で、濃厚なクリームの稠度を有していた。

その間に、バナジウムアンチモンスラリーをビーカーに移した。次に、約25 mlのH<sub>2</sub>O中に12.5 gのメタタングステン酸アンモニウムを含む溶液を加え、次いで攪拌(磁気)しながら、アルミナゲルを添加した。ある程度蒸発後、混合物は濃厚すぎて攪拌できなくなった。そこで混合物を蒸発皿に移し、蒸発させた後、乾燥器中110~120℃に於て1晩中乾燥を続けた。乾燥物を350℃に於て5時間予備焼成し、篩にかけて20/35メッシュにした後、610℃に於て3時間焼成した。

#### 実施例2

実験式50重量%VSb<sub>2</sub>WO<sub>8</sub>+50重量%A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体を有する触媒を下記のようにして製造した。

還流下加熱用に装備された攪拌機つきフラスコ中で、3.81 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>を90 mlの熱水中に溶解した。この熱溶液に16.6 gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加え、ス

時間焼成した。

#### 実施例3

88.36 gのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oを170 ccの水中に攪拌しながら溶解し、この溶液を12重量%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル687.86 gへ攪拌しながら添加した。濁った淡褐色ゲルが生成し、このゲルは急速な攪拌でこわれた。この分散液を加熱によって濃縮した後、乾燥器内の蒸発皿中で、130℃に於て1晩中乾燥した。その後で、290℃に於て3時間及び425℃に於て3時間熱処理し、次に610℃に於て3時間加熱することによって焼成した。この触媒を粉碎して20~35メッシュサイズにした。その組成はFe<sub>2</sub>Sb<sub>7</sub>O<sub>x</sub>であった。

#### 実施例4

実験組成

60重量%Fe<sub>1.9</sub>Sb<sub>2.0</sub>Cu<sub>2.2</sub>Fe<sub>1.3</sub>Mo<sub>0.57</sub>W<sub>0.003</sub>VO<sub>1.5</sub>O<sub>8</sub>+40重量%SiO<sub>2</sub>を有する触媒

溶液1: 17433.6 g (38.4 lb)の脱イオン水(D. I. H<sub>2</sub>O)を溶液へ加え、80℃に



加熱した。次に、88.9 g のパラタングステン酸アンモニウムをその中に溶解し、温度を約50～60℃に下げた。次に、この溶液に72.8 g のメタバナジウム酸アンモニウムを溶解した後、温度を35～40℃に下げた。後に、この溶液に406 g のパラモリブデン酸アンモニウムを溶解し、温度を30～35℃に調節した。

溶液2：もう1つの容器へ、重量%で4.27% Fe、1.49% Co、1.3% Te 及び23.7%  $\text{NO}_3^-$  を含む金属硝酸塩水溶液54.48 kg (120 lb) を添加した。この溶液へ366.832 kg (808 lb) の70.2%  $\text{HNO}_3$  を添加した。

還流冷却器と攪拌機とを有する189.25 L (50 ガロン) 容器へ、32.5972 kg (71.8 lb) の  $\text{D}_2\text{O}$  及び32.5972 kg (71.8 lb) の40重量%シリカゾル ( $\text{NH}_3$  で安定化された) を添加した。攪拌しながら溶液2の全部を加え、5分間攪拌した。次に、11.9402 kg (26.3 lb) の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を添加した後、溶液1の全部を加え、5分間攪拌を続行した。

る。この反応管は予熱脚を備えており、温度調節された熔融塩浴中に浸漬される。気体供給物成分は、予熱脚を通過して反応器底中へ質量流調節器を通過して計量導入される。水はシリンジポンプを用いて予熱脚の頂部から隔膜を通して導入される。供給物を触媒へ1時間供給した後生成物を捕集し、各実施例の実験は30分間続行し、その間に生成物を分析のために捕集する。

#### 実施例5

本実施例では、触媒は実施例1の触媒と実施例4の触媒との0.20の前者：後者の重量比の混合物であった。反応温度は470℃であり、モル供給物比は5プロパン/1  $\text{NH}_3$  / 2  $\text{O}_2$  / 1  $\text{H}_2\text{O}$  であった。接触時間は1.8秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が12.0%であり、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び選択率がそれぞれ2.8及び23.3%であり、プロピレンへの選択率が38.3%であることを示した。

#### 比較実施例A

本実施例では、反応温度は470℃であり、モ

その後で、50～60分間にわたって、温度を32～38℃に保ちながら、20.7932 kg (45.8 lb) の14.7重量%  $\text{NH}_3$  水溶液を添加した。pHを約4.0に於て測定した所、2.35であった。

このスラリーを、次に、1時間にわたって加熱還流 (約100℃) した。その後で、スラリーの一部分を蒸発皿に移し、乾燥器中、110～120℃に於て1晩中、蒸発及び乾燥を行った。乾燥物を290℃に於て3時間及び425℃に於て3時間加熱した後、20～35メッシュに粉碎し、825℃に於て3時間加熱することによって焼成した。

下記実施例のアンモ酸化実験に於ては、触媒又は触媒混合物を内径9.525 in (3/8 in) の管状ステンレス鋼製固定床反応器に入れる。本発明の実施例に於けるように粒子状触媒の混合物を使用する場合、2種の触媒組成物のおおのの所望な重量をバイアル中に入れ、一様に分散するまで振った後、所望量の触媒混合物を反応管中に入れ

ル供給物比は5プロパン/1  $\text{NH}_3$  / 2  $\text{O}_2$  / 1  $\text{H}_2\text{O}$  であった。触媒は実施例1の触媒単独であった。接触時間は0.2秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が16.9%、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び選択率がそれぞれ3.3及び19.5%であり、プロピレンへの選択率が50.6%であることを示した。

#### 実施例6

本実施例では、触媒は実施例2の触媒と実施例3の触媒との0.15の前者対後者の重量比の混合物であった。反応温度は470℃であり、モル供給物比は5プロパン/1  $\text{NH}_3$  / 2  $\text{O}_2$  / 1  $\text{H}_2\text{O}$  であった。接触時間は2.2秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が14.5%であり、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び選択率がそれぞれ5.3及び36.5%であり、プロピレンへの選択率が27.4%であることを示した。

#### 比較実施例B

本実施例では、反応温度は470℃であり、モル供給物比は5プロパン/1  $\text{NH}_3$  / 2  $\text{O}_2$  / 1  $\text{H}_2\text{O}$

であった。触媒は実施例 2 の触媒単独であった。接触時間は 0.3 秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が 18.3 % であり、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び選択率がそれぞれ 3.7 及び 20.4 % であり、プロピレンへの選択率が 52.8 % であることを示した。

### 比較實施例 C

本実施例では、反応温度は470℃であり、モル供給物比は5プロパン/1NH<sub>3</sub>/2O<sub>2</sub>/1H<sub>2</sub>Oであった。触媒は実施例3の触媒単独であった。接触時間は0.8秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が2.9%であり、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び転化率が1.2及び42.1%であり、プロピレンへの転化率が15.9%であることを示した。

### 实施例 7

本実施例では、触媒は実施例 2 の触媒と実施例 4 の触媒との 0.15 の前者対後者の重量比の混合物であった。反応温度は 470℃であり、モル供給物比は 5 プロパン / 1 NH<sub>3</sub> / 2 O<sub>2</sub> / 1 H<sub>2</sub>O

であった。接触時間は1.5秒であった。反応器流出物の分析は、プロパン転化率が10.6%であり、プロパンのアクリロニトリルへの収率及び選択率がそれぞれ3.5及び32.4%であり、プロピレンへの選択率が34.0%であることを示した。

当業者には明らかなように、以上の開示及び議論に照らして、開示の精神及び範囲からあるいは特許請求の範囲から逸脱することなく、本発明の種々の変更を行い又はもたらすことが可能である。

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/88  
27/198

C 07 C 120/14  
121/30

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

**Z-7918-4G**

Z-6750-4G

7327-4H

A-7327-4H

⑦発 明 者      マーク エイ トフト

アメリカ合衆国 オハイオ州 44107 レイクウッド ウ  
エスト クリフトン ロード 1511